

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201703009

引文格式: 魏欢, 杨建文, 颜小捷, 等. 核桃青皮的化学成分研究——酚类化合物 [J]. 广西植物, 2018, 38(4):463-468  
WEI H, YANG JW, YAN XJ, et al. Chemical constituents from walnut green husk: Phenols [J]. *Guihaia*, 2018, 38(4):463-468

# 核桃青皮的化学成分研究——酚类化合物

魏欢<sup>1,2</sup>, 杨建文<sup>1</sup>, 颜小捷<sup>2\*</sup>, 李典鹏<sup>2</sup>, 张灵芝<sup>3</sup>

(1. 桂林理工大学, 广西 桂林 541006; 2. 广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西壮族自治区 广西植物研究所, 中国科学院 广西 桂林 541006; 3. 中国科学院 广州能源研究所, 广州 510640)

**摘要:** 核桃青皮是一种传统的中药材, 含有大量的酚类化合物, 具有镇痛、消炎、抑菌、抗肿瘤等功效。为了从核桃青皮中分离得到更多的酚类成分, 以利于更好地阐明其作用机理, 该研究采用大孔树脂 DiaionHP-20SS、凝胶 SephadexLH-20, HPLC 等方法对核桃青皮 80% 的乙醇提取物进行分离纯化。结果表明: 共分离了 10 个单体化合物, 它们的结构经质谱 (MS)、一维核磁共振谱 (<sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR)、二维核磁共振谱 (HSQC, HMBC) 数据的分析及文献数据的比较确定为没食子酸(1), 没食子酸甲酯(2), 对羟基苯甲酸(3), 3,4-二羟基苯甲酸甲酯(4), 6-O-咖啡酸-D-葡萄糖(5), 6-O-没食子酸-葡萄糖苷(6), 4,8-二羟基-1-四氢萘醌(7), 5,8-二羟基-4-甲氧基-1-四氢萘醌(8), 5,8-二羟基-1-四氢萘醌(9), 4-羟基-1-四氢萘醌(10)。其中, 化合物 5, 化合物 6 为属内首次分离到。该研究结果为进一步深入研究核桃青皮的化学成分和药理作用提供了一定参考。

**关键词:** 核桃青皮, 化学成分, 结构鉴定

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2018)04-0463-06

## Chemical constituents from walnut green husk: Phenols

WEI Huan<sup>1,2</sup>, YANG Jianwen<sup>1</sup>, YAN Xiaojie<sup>2\*</sup>, LI Dianpeng<sup>2</sup>, ZHANG Lingzhi<sup>3</sup>(1. *Guilin University of Technology*, Guilin 541006, Guangxi, China; 2. *Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization*, Guangxi Zhuang Autonomous Region and Chinese Academy of Sciences, Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006, Guangxi, China; 3. *Guangzhou Institute of Energy*, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Walnut green husk, a traditional Chinese herbal medicine, is often used for analgesic, anti-inflammatory, antibacterial, anti-tumor and so on. Previous studies show that walnut green husk contains lots of phenolic compounds. In order to get more monomer compounds and to facilitate better study of its physiological mechanism, 80% ethanol extract of walnut green husk was separated by the chromatography (macroporous resin HP-20SS, Sepadexs LH-20, and HPLC) and ten compounds were obtained. Their structures were identified by MS, 1D (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) NMR, 2D (HSQC, HM-

收稿日期: 2017-07-03

基金项目: 广西壮族自治区八桂学者专项项目(第三批); 广西植物研究所基本业务费(桂置业 15011); 广西植物功能物质研究与利用重点实验室主任基金(ZRJ2015-14) [Supported by the Bagui Scholar Program of the Guangxi Institute of Botany, Guilin (The third batch)]; Fundamental Research Fund of Guangxi Institute of Botany(15011); the Director of Capital Program of Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization (ZRJJ2015-14)]。

作者简介: 魏欢(1989-), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要从事天然产物资源的开发与利用研究, (E-mail) whcdx2010@126.com。

\*通信作者: 颜小捷, 助理研究员, 主要从事植物资源开发与利用研究, (E-mail) xiaojie128@126.com。

BC) NMR spectral data analyses, as well as comparison with reported data as: gallic acid (1), methyl gallate (2), p-hydroxybenzoic acid (3), methyl-3,4-dihydroxybenzoate (4), 6-O-caffeic acid-D-glucose (5), 6-O-gallic acid-glucoside (6), 4,8-dihydroxy (7), 4,5,8-trihydroxy-1-tetralone (8), 5,8-dihydroxy-1-tetralone (9), 4-hydroxy-1-tetralone (10). Compounds 5 and 6 were isolated from the genus *Juglans* for the first time. The results can provide a reference for further study on the chemical composition and pharmacological effects of walnut green husk.

**Key words:** walnut green husk, constituents, structure identification

核桃属(*Juglans*)属双子叶植物金缕梅亚纲胡桃科(Juglandaceae),全世界记载的有20多种,在我国常见的有5种,主要分布在东北、华北、西北、华中等地区(李福双等,2007)。核桃青皮为核桃未成熟的外果皮,在中医验方中,核桃青皮又叫青龙衣,其味苦,性寒,用酒浸泡后对一些皮肤疾病及胃神经痛、清热、解毒、止痢、抗疟、镇痛等有一定功效(宛蕾和陈秀芬,1999)。临床上常用于治疗胃溃疡、子宫脱落、白细胞减少等症。研究表明核桃青皮中含有大量的酚类化学成分(沈广志等,2015),马乐等(2016)从核桃青皮中分离到没食子酸、阿魏酸、绿原酸、芦丁、槲皮素。周媛媛等(2015a,b)从青龙衣活性部分分离出没食子酸、没食子酸甲酯、香草醛、香草酸、苯乙酸、对羟基苯甲醛、没食子乙酯、对羟基苯乙酸甲酯、咖啡酸、鞣花酸、间-甲氧基苯酚。杨炳友等(2015)从青龙衣正丁醇部分分离鉴定出5-O-咖啡酰基奎宁酸丁酯、3,5-二咖啡酰基奎宁酸丁酯、香草酸-4-O-β-D-(6'-O-没食子酰基)葡萄糖苷、4-羟基-2,6-二甲氧基苯酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。药理研究表明核桃青皮具有消炎、抑菌、抗氧化、抗肿瘤、抗衰老等功效(图尔贡江·伊力亚则等,2015;张世珍等,2014)。

为了更好地阐明核桃青皮的药用物质基础,以期从中得到更多的多酚类物质,本研究用乙醇作为提取溶剂,采用Diaion HP-20SS、Sephadex LH-20、MCI gel CHP 20等层析柱和中低压半制备色谱法分离纯化核桃青皮中多酚类物质,并结合MS和NMR技术,对化合物进行结构鉴定。从中鉴定出10个酚类化合物,主要包括酚酸类、糖苷类、萜醌类。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和材料

仪器: N-1100 旋转蒸发仪(东京理化公司);

Brucker Avance 500 MHz 超导核磁共振波谱仪(瑞典Burdick公司);中低压半制备液相色谱仪(北京赛普锐思);硅胶薄层板 F<sub>254</sub>(0.2 mm thick, Merck KGaA, Darmstadt, Germany);大孔树脂 HP-20(日本三菱化学株式会社),Diaion HP-20SS(75~150 μm, Mitsubishi Chemical, Tokyo, Japan);MCI gel CHP 20P(75~150 μm, Mitsubishi Chemical, Tokyo, Japan);Sephadex LH-20(25~100 μm, GE Healthcare Bio-Science AB, Uppsala, Sweden)。所用试剂甲醇、乙醇、乙腈、石油醚、乙酸乙酯、氯仿等均为分析纯(AR)。

材料:实验用青龙衣药材于2015年9月购买于广西壮族自治区河池市凤山县,经广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所黄俞淞副研究员鉴定为胡桃科胡桃属核桃(*Juglans regia*)。

### 1.2 提取和分离

将新鲜的核桃青皮21 kg,加入40 L 80%的乙醇溶液,于室温下浸泡1周,连续提取3次,合并3次滤液,抽滤后,在45℃下减压浓缩得到干浸膏500 g。

将浸膏加少量的水溶解,用大孔树脂 HP-20(12 cm × 60 cm)柱层析进行梯度洗脱(水-甲醇:1:0~0:1),用硅胶薄层板进行追踪检测合并相近的组分,共分离得到6个部分(Fr.1-Fr.6),即Fr.1(750 g 浸膏)、Fr.2(70 g)、Fr.3(30 g)、Fr.4(25 g)、Fr.5(18 g)、Fr.6(12 g)。

将Fr.3部分首先加少量水充分溶解,经滤膜过滤后,过Sephadex LH-20(8 cm × 40 cm)层析柱,进行梯度洗脱(水-甲醇:1:0~0:1),经过硅胶薄层板层析检测分为8个不同的部分,即Fr.31(4.6 g)、Fr.32(3.3 g)、Fr.33(2.5 g)、Fr.34(1.6 g)、Fr.35(4.3 g)、Fr.36(3.5 g)、Fr.37(2.0 g)、Fr.38(4.2 g)。然后将各部分样品分别过MCI gel

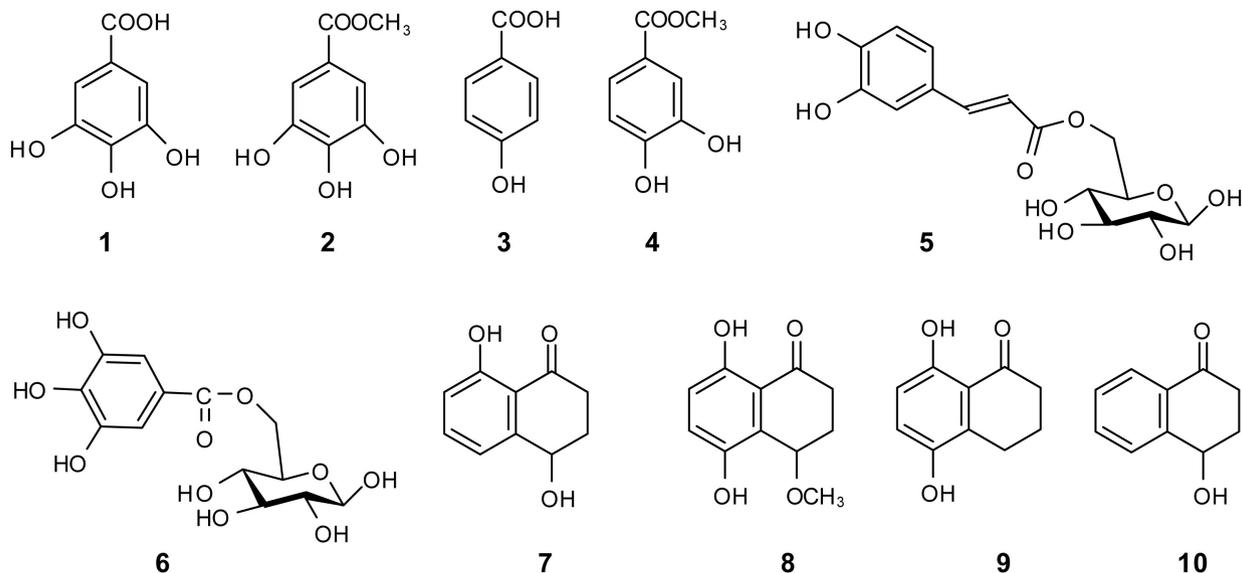


图 1 化合物 1-10 的结构式

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-10

CHP 20P, 大孔树脂 HP-20SS 等吸附树脂,并结合中低压半制备高效液相色谱制备等方法分离得到化合物 1(6 mg)、化合物 2(30 mg)、化合物 3(26 mg)、化合物 4(14 mg)、化合物 5(8 mg)。

将 Fr.4(25 g)部分首先加入少量的水充分溶解,经 Sephadex LH-20(6 cm × 30 cm)层析柱,进行梯度洗脱(水-甲醇:1:0~0:1),经过硅胶薄层板层析检测分为 7 个不同的部分,即 Fr.41(3.2 g)、Fr.42(1.8 g)、Fr.43(1.5 g)、Fr.44(1.1 g)、Fr.45(2.3 g)、Fr.46(1.2 g)、Fr.47(2.0 g)。然后将各部分样品分别过 MCI gel CHP 20P, Diaion HP-20SS 等吸附树脂,并结合中低压半制备高效液相色谱制备等方法分离得到化合物 6(15 mg)、化合物 7(5 mg)、化合物 8(7 mg)、化合物 9(13 mg)。

将 Fr.6 部分先反复硅胶柱层析,石油醚:乙酸乙酯,按一定的比例洗脱,得到化合物 10(12 mg)。再通过 MS、NMR 数据的分析及文献数据的比较确定其化合物的结构和类型。

## 2 结构鉴定

化合物 1 白色粉末,根据高分辨质谱 HR-

ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 169.0160  $[M-H]^-$ ,推测化合物 1 的分子式为  $C_7H_6O_5$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  7.06 (2H, s, H-2, 6) 是没食子酸质子信号峰; $^{13}C$ -NMR (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  170.5 (C-7), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 122.0 (C-1), 110.3 (C-2, 6)。以上数据与周志宏和杨崇仁(2000)报道的基本一致,故鉴定化合物 1 为没食子酸。

化合物 2 白色粉末,根据高分辨质谱 HR-ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 183.0313  $[M-H]^-$ ,推测化合物 2 的分子式为  $C_8H_8O_5$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  7.04 (2H, s, H-2, 6) 是没食子酸信号峰, 3.81 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); $^{13}C$ -NMR (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  169.0 (C-7, C=O), 146.7 (2C, C-3, 5), 139.5 (C-4), 121.2 (C-1), 110.0 (2C, C-2, 6), 52.3 (C-8, -OCH<sub>3</sub>)。上述数据与(李药兰等,2006)报道的基本一致,故鉴定化合物 2 为没食子酸甲酯。

化合物 3 淡黄色粉末,根据高分辨质谱 HR-ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 137.0270  $[M-H]^-$ ,推测化合物 3 的分子式为  $C_7H_6O_3$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  7.88 (2H, d,  $J$  = 8.8

Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3, 5) 的化学位移可知是苯环上质子信号峰;  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  170.1 (C-7) 的化学位移可知含有一个羰基信号峰, 163.3 (C-4), 133.0 (C-2, 6), 122.7 (C-1), 116.0 (2C, C-3, 5)。以上数据与李涛等(2014)报道的基本一致, 故鉴定化合物 3 为对羟基苯甲酸。

化合物 4 白色粉末, 根据高分辨质谱 HR-ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 167.0415 [M-H] $^-$ , 推测化合物 4 的分子式为  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  7.56 (1H, dd,  $J = 8.7, 1.9$  Hz, H-6), 7.54 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2), 6.84 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-5) 为苯环三取代, 形成 ABX 系统, 3.89 (3H, s, -OCH $_3$ ) 为甲氧基质子信号峰;  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  170.1 (C-7), 152.6 (C-4), 148.6 (C-3), 125.3 (C-6), 123.1 (C-1), 115.8 (C-2), 113.8 (C-5), 56.4 (C-8)。以上数据与刘召阳和罗郁强(2010)报道的基本一致, 故鉴定化合物 4 为 3,4-二羟基苯甲酸甲酯。

化合物 5 浅黄色粉末, 根据高分辨质谱 HR-ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 341.0872 [M-H] $^-$ , 推测化合物 5 的分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_9$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  7.08 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.9$  Hz, H-2), 6.96 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-6), 6.80 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5) 说明该化合物中含有一个三取代苯环, 7.58 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 6.28 (1H, d,  $J = 15.9, 1.9$  Hz, H-8) 为双键质子信号峰, 说明该化合物中含有咖啡酸, 5.13 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz,  $\alpha$ -glucoseH-1), 4.53 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz,  $\beta$ -glucoseH-1), 4.52~3.18 (m, H-glc) 为葡萄糖苷其他质子信号峰。 $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$ : caffeoyl: 169.1 (C-9'), 169.2 (C-9'), 149.6 (C-3'), 147.1 (C-4'), 147.1 (C-4'), 146.8 (C-7'), 127.7 (C-6'), 123.0 (C-1'), 116.5 (C-5'), 115.1 (C-5'), 114.9 (C-2'), 114.8 (C-2')。  $\alpha$ -glucose: 94.0 (C-1 $\alpha$ ), 75.5 (C-3 $\alpha$ ), 73.8 (C-2 $\alpha$ ), 72.0 (C-5 $\alpha$ ), 70.8 (C-4 $\alpha$ ), 64.8 (C-6 $\alpha$ )。  $\beta$ -glucose: 98.3 (C-1 $\beta$ ), 77.9 (C-3 $\beta$ ), 76.2 (C-2 $\beta$ ), 74.8 (C-5 $\beta$ ), 71.8

(C-4 $\beta$ ), 64.9 (C-6 $\beta$ )。  $\delta$  4.52, 4.42 明显向低场移动说明 caffeoyl 与 glcC-6 位相连。以上数据与许树等(2012)报道的基本一致, 故鉴定化合物 5 为 6-*O*-咖啡酰-D-葡萄糖。

化合物 6 白色粉末, 根据高分辨质谱 HR-ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 331.0649 [M-H] $^-$ , 推测化合物 6 的分子式为  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  7.09 (2H, s, galloyl-H), 7.08 (2H, s) 为没食子酸质子信号峰, 5.12 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz,  $\alpha$ -H-glc-1), 4.54 (dd,  $J = 11.9, 2.0$  Hz, 1H $\alpha$ -H-glc-6a), 4.53 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz,  $\beta$ -H-glc-1), 4.48 (1H, dd,  $J = 11.9, 2.1$  Hz,  $\beta$ -H-glc-6a), 4.42 (1H, dd,  $J = 11.9, 4.9$  Hz,  $\beta$ -H-glc-6b), 4.38 (1H, dd,  $J = 11.9, 5.5$  Hz,  $\alpha$ -H-glc-6b), 4.07 (1H, ddd,  $J = 10.0, 4.8, 2.1$  Hz,  $\beta$ -H-glc-5), 3.73 (1H, t,  $J = 9.3$  Hz,  $\beta$ -H-glc-4), 3.59 (1H, ddd,  $J = 7.2, 6.2, 3.2$  Hz,  $\alpha$ -H-glc-5), 3.47-3.38 (4H, m,  $\alpha$ -H-glc-2,3,4,  $\beta$ -H-glc-3), 3.19 (1H, dd,  $J = 8.8, 7.8$  Hz,  $\beta$ -H-glc-2) 为葡萄糖苷质子信号峰;  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$ : galloyl: 168.4 (-C=O, C-7), 168.3 (-C=O, C-7), 146.4 (2C, C-3, 5), 139.8 (C-4), 139.7 (C-4), 121.4 (C-1), 121.3 (C-1), 110.2 (C-2, 6), 110.1 (C-2, 6) 为没食子酸上碳的信号。 Glucose: 98.2 (C-1 $\beta$ ), 93.9 (C-1 $\alpha$ ), 77.9 (C-3 $\beta$ ), 76.2 (C-5 $\beta$ ), 75.5 (C-2 $\beta$ ), 74.7 (C-3 $\alpha$ ), 73.7 (C-5 $\alpha$ ), 71.9 (C-2 $\alpha$ ), 71.6 (C-4 $\beta$ ), 70.8 (C-4 $\alpha$ ), 64.9 (C-6 $\beta$ ), 64.8 (C-6 $\alpha$ ) 为葡萄糖碳信号峰。以上数据与 Kashiwada et al(1984)报道的基本一致, 故鉴定化合物 6 为 6-*O*-没食子酸-葡萄糖苷。

化合物 7 白色粉末, 根据高分辨质谱 HR-ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 177.0557 [M-H] $^-$ , 推测化合物 7 的分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Methanol- $d_4$ ) 芳香区  $\delta$  7.51 (1H, dd,  $J = 8.4, 7.5$  Hz, H-6) 质子信号与  $\delta$  7.07 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-5), 6.85 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-7) 的两个 d 峰质子信号峰组成了苯环上的 ABX 系统, 4.84 (1H, dd,  $J = 8.1, 3.8$  Hz, H-4), 2.90 (1H, m,  $J = 17.8, 7.4, 4.6$  Hz, H-2), 2.67

(1H, m, H-2), 2.30 (1H, m, H-3), 2.16 (1H, m, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  206.2 (C-1), 163.6 (C-8), 148.5 (C-10), 137.9 (C-6), 118.8 (C-5), 117.7 (C-7), 116.5 (C-9), 68.2 (C-4), 35.9 (C-2), 32.5 (C-3)  $\alpha$ -萘酮基本母核的 10 个碳信号。以上数据与 Min et al(2008)报道的基本一致,故鉴定化合物 **7** 为 4,8-二羟基-1-四氢萘醌。

化合物 **8** 黄色粉末,根据高分辨质谱 HR-ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 207.0645 [M-H] $^-$ ,推测化合物 **8** 的分子式为  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  7.09 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-7) 组成了苯环的 AB 系统, 4.91 (1H, dd, H-4), 3.41 (3H, s) 甲氧基质子信号峰, 3.0 (1H, m, H-2), 2.50 (1H, dddd,  $J = 17.9, 4.6, 2.4, 0.6$  Hz, H-2), 2.42 (1H, m, H-3), 2.06 (1H, tdd,  $J = 13.9, 4.6, 2.6$  Hz, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  206.7 (C-1), 157.0 (C-8), 148.5 (C-5), 127.7 (C-10), 126.4 (C-6), 119.2 (C-7), 116.6 (C-9), 70.3 (C-4), 33.7 (C-2), 27.8 (C-3)  $\alpha$ -萘酮基本母核的 10 个碳信号,  $\delta$  57.0 (-OCH $_3$ )。以上数据与 Liu et al(2008)报道的基本一致,故鉴定化合物 **8** 为 5,8-二羟基-4-甲氧基-1-四氢萘醌。

化合物 **9** 黄色粉末,根据高分辨质谱 HR-ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 177.0573 [M-H] $^-$ ,推测化合物 **9** 的分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  6.98 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-6), 6.61 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-7) 组成了苯环的 AB 系统, 2.86 (2H, t,  $J = 6.2$  Hz, CH $_2$ ), 2.64 (2H, m,  $J = 6.2$  Hz, CH $_2$ ), 2.06 (2H, m,  $J = 6.2$ , CH $_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  207.0 (C-1), 157.1 (C-8), 147.3 (C-5), 131.6 (C-10), 118.0 (C-6), 115.7 (C-7), 101.4 (C-9), 39.8 (C-2), 24.1 (C-3), 23.5 (C-4) 为  $\alpha$ -萘酮基本母核的 10 个碳信号。以上数据与 Khalafy & Bruce(2002)报道的基本一致,故鉴定化合物 **9** 为 5,8-二羟基-1-四氢萘醌。

化合物 **10** 白色粉末,根据高分辨质谱 HR-

ESI-MS 显示分子离子峰为  $m/z$ : 161.0680 [M-H] $^-$ ,推测化合物 **10** 的分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  7.95 (1H, dd,  $J = 7.7$  Hz, H-8), 7.65 (2H, m, H-5, 6), 7.43 (1H, m, H-7) 为苯环上四个质子信号峰, 4.94 (1H, s, H-4) 为四号位质子信号峰, 2.86 (1H, ddd,  $J = 17.4, 7.2, 4.7$  Hz, H-2a), 2.63 (1H, ddd,  $J = 17.4, 10.0, 4.7$  Hz, H-2b), 2.37 (1H, dddd,  $J = 12.9, 10.0, 8.3, 4.7$  Hz, H-3a), 2.12 (1H, dddd,  $J = 12.9, 10.0, 8.3, 4.4$  Hz, H-3b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  200.0 (C-1), 147.9 (C-10), 135.2 (C-6), 132.3 (C-9), 129.0 (C-8), 128.5 (C-7), 127.6 (C-5), 68.3 (C-4), 36.3 (C-2), 33.1 (C-3)  $\alpha$ -萘酮基本母核的 10 个碳信号。以上数据与周媛媛等(2014)报道的基本一致,故鉴定化合物 **10** 为 4-羟基-1-四氢萘醌。

### 3 结论

近年来国内外关于核桃青皮的研究备受关注,核桃青皮提取物可以作为天然的抗氧化剂,用于食品、医疗、保健品及化妆品等行业。核桃青皮的化学成分随着现代先进分离技术的应用及 NMR、MS、单晶衍射等结构鉴别方法的运用被深入的研究。本研究从核桃青皮中分离得到了 10 个酚类化合物,其中酚酸类化合物具有抗氧化作用,糖苷类化合物具有抑菌、抗肿瘤作用,萘醌类化合物具有抑菌作用。这些结果印证了它在民族医学中的应用。酚酸类化合物由于极性大以及容易变质等特点,使其分离鉴定具有很大的挑战性,其具体起功能性作用的物质以及作用机理仍需进一步研究。

### 参考文献:

- KASHIWADA Y, NONAKA G, NISHIOKA I, 1984. Tannins and related compounds. XXIII. Rhubarb(4): Isolation and structures of new classes of gallotannins. [J]. Chem Pharm Bull, 32(9):3461-3470.
- KHALAFY J, BRUCE JM, 2002. Oxidative dehydrogenation of 1-tetralones: Synthesis of juglone, naphthazarin, and  $\alpha$ -

- hydroxyanthraquinones [J]. J Sci, Islamic Republic Iran, 13 (2):131-139.
- LI FS, SHEN J, TAN GS, 2007. Progress in chemical constituents and pharmacological effects of walnut plants [J]. Chin Trad Pat Med, 29 (10): 1490-1495. [李福双, 申健, 谭桂山, 2007. 胡桃属植物化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中成药, 29(10):1490-1495.]
- LI T, BAI H, ZHONG H, et al, 2014. Studies on chemical constituents and anti-inflammatory activity of *Solidago canadensis* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 45 (6):749-754. [李涛, 白虹, 仲浩, 等, 2014. 毛果一枝黄花化学成分及其抗炎活性研究 [J]. 中草药, 45(6):749-754.]
- LI YL, LI KM, SU MX, et al, 2006. Monkey ear ring antiviral active ingredients [J]. Chin J Trad Chin Med, 31(5):397-400. [李药兰, 李克明, 苏妙贤, 等, 2006. 猴耳环抗病毒有效成分研究 [J]. 中国中药杂志, 31(5):397-400.]
- LIU J, MENG M, LI C, et al, 2008. Simultaneous determination of three diarylheptanoids and an alpha-tetralone derivative in the green walnut husks (*Juglans regia* L.) by high-performance liquid chromatography with photodiode array detector [J]. J Chromatogr A, 1190(1-2):80-85.
- LIU ZY, LUO DQ, 2010. The chemical composition of the lotus [J]. Chin Trad Herb Drugs, 41(3):370-373. [刘召阳, 罗都强, 2010. 金莲花的化学成分研究 [J]. 中草药, 41(3):370-373.]
- MA L, HAN JQ, BAI HH, et al, 2016. Separation and purification of polyphenols in walnut green peels by macroporous resin [J]. Food Fertil Ind, 42(3):237-242. [马乐, 韩军岐, 白欢欢, 等, 2016. 采用大孔树脂分离纯化核桃青皮中多酚 [J]. 食品与发酵工业, 42(3):237-242.]
- MIN BS, YOUN UJ, BAE KH, 2008. Cytotoxic compounds from the stem Bark of *Magnolia obovata* [J]. Nat Prod Sci, 14(2):90-94.
- SHEN GZ, ZOU GH, LIANG T, et al, 2015. Chemical constituents of *Juglans mandshurica* [J]. Chin J Exp Trad Med For, (17): 219-224. [沈广志, 邹桂华, 梁婷, 等, 2015. 核桃楸的化学成分研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, (17):19-224.]
- TULGONG JIANG · YLYZ, SUN Y, NI H, et al, 2015. Walnut green skin research progress [J]. Chin Mod Trad Chin Med, 17(1):77-81. [图尔贡江 · 伊力亚则, 孙宇, 倪慧, 等, 2015. 核桃青皮的研究进展 [J]. 中国现代中药, 17(1):77-81.]
- WAN L, CHEN XF, 1999. Anti-inflammatory and analgesic effects of walnut skin [J]. Chin J Pharm Clin, 15(2):29-30. [宛蕾, 陈秀芬, 1999. 胡桃青皮抗炎及镇痛作用的研究 [J]. 中药药理与临床, 15(2):29-30.]
- XU D, ZHANG Q, CAO Y, et al, 2012. Dogs in the chemical composition and its role in the removal of DPPH [J]. Chin J Exp Trad Med, 18 (24): 162-166. [许柎, 章琪, 曹跃, 等, 2012. 狗脊中化学成分及其对 DPPH 清除作用研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 18(24):162-166.]
- YANG BY, JIANG YQ, MENG Y, et al, 2015. Study on chemical constituents of n-butanol fraction in Chinese medicine [J]. Chin Herb Med Drugs, 46(4):481-485. [杨炳友, 蒋艳秋, 孟颖, 等, 2015. 青龙衣正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中草药, 46(4):481-485.]
- ZHANG SZ, GAO XS, RAN CX, et al, 2014. Preparation and content analysis of polyphenols in walnut green skin [J]. S Chin Agric, (30):159-162. [张世珍, 高兴盛, 冉翠香, 等, 2014. 核桃青皮中多元酚类化合物的提取及含量分析 [J]. 南方农业, (30):159-162.]
- ZHOU YY, JIANG YQ, MENG Y, et al, 2015a. Study on the chemical constituents of the active parts of Qinglong clothes [J]. Chin Trad Pat Med, 37(2):332-335. [周媛媛, 蒋艳秋, 孟颖, 等, 2015a. 青龙衣活性部位的化学成分研究 [J]. 中成药, 37(2):332-335.]
- ZHOU YY, LIU ZX, MENG Y, et al, 2014. Study on the effective parts of the chemical composition of walnut green husk [J]. Chin Trad Herb Drugs, 45 (16): 2303-2306. [周媛媛, 刘兆熙, 孟颖, 等, 2014. 青龙衣有效部位化学成分研究 [J]. 中草药, 45(16):2303-2306.]
- ZHOU YY, LIU ZX, MENG Y, et al, 2015b. Study on chemical constituents of ethyl acetate fraction in Qinglong capsule [J]. Chin Med Inform, (3):20-22. [周媛媛, 刘兆熙, 孟颖, 等, 2015b. 青龙衣乙酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 中医药信息, (3):20-22.]
- ZHOU ZH, YANG CR, 2000. Phenolic chemical constituents of fresh leaves of *Myrica rubra* [J]. J Plant Class Resourc, 22 (2):219-224. [周志宏, 杨崇仁, 2000. 矮杨梅鲜叶的酚性化学成分 [J]. 植物分类与资源学报, 22(2):219-224.]